

10 Rec'd POT/PTO 10/511598 NOV 2004

JP03/15268

PCT/JP03/15268

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月29日

出願番号
Application Number: 特願2002-348841
[ST. 10/C]: [JP2002-348841]

| | |
|-------------|-----|
| RECEIVED | |
| 22 JAN 2004 | |
| WIPO | PCT |

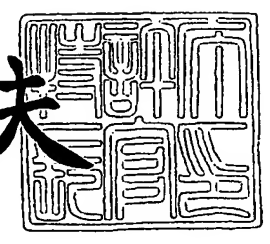
出願人
Applicant(s): 住友特殊金属株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P329SM

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/053

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目 1 5 番 1 7 号 住友特殊
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 吉村 公志

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100087745

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 善廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100098545

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 伸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100106611

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻田 幸史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070140

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

| | |
|-----------|-------|
| 【物件名】 | 要約書 1 |
| 【プルーフの要否】 | 要 |

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐食性希土類系永久磁石の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキルシリケートの加水分解重合反応物と平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を含有したpHが6～8で粘度が 100cP 以下の水系処理液を、希土類系永久磁石の表面に塗布した後、 250°C ～ 350°C にて熱処理を行うことで亜鉛微粒子分散耐食性被膜とすることを特徴とする耐食性希土類系永久磁石の製造方法。

【請求項2】 亜鉛微粒子が鱗片状のものであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の合計配合割合が40重量%～90重量%（アルキルシリケートはSiO₂換算）であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の混合比率が1：1～1：19（重量比：アルキルシリケートはSiO₂換算）であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 水系処理液中に有機分散剤を添加することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 亜鉛微粒子分散耐食性被膜の膜厚が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 亜鉛微粒子分散耐食性被膜中に他の金属微粒子を更に分散させることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 アルキルシリケートを出発原料とした被膜成分中に平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を分散させた耐食性被膜を表面に有することを特徴とする希土類系永久磁石。

【請求項9】 耐食性被膜の亜鉛微粒子含有量が50重量%～95重量%であることを特徴とする請求項8記載の希土類系永久磁石。

【請求項10】 磁石本体表面から内部に亜鉛が拡散していることを特徴とす

る請求項 8 または 9 記載の希土類系永久磁石。

【請求項 11】 請求項 1 記載の製造方法により製造されたことを特徴とする請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の希土類系永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する希土類系永久磁石の安定かつ簡易な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

Nd-Fe-B系永久磁石に代表される R-Fe-B系永久磁石や Sm-Fe-N系永久磁石に代表される R-Fe-N系永久磁石などの希土類系永久磁石は、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有していることから、特に R-Fe-B系永久磁石は今日様々な分野で使用されている。

しかしながら、希土類系永久磁石は反応性の高い希土類元素：Rを含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理をも行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染する恐れがある。

希土類系永久磁石に耐食性を付与する方法には数多くの方法があるが、その一つとして、珪素化合物を出発原料とした耐食性被膜を希土類系永久磁石の表面に形成する方法がある。近年、このような耐食性被膜の更なる性能向上を目的として種々の研究がなされている。

例えば、下記の特許文献 1 においては、亜鉛微粒子を分散させたアルカリ珪酸塩水溶液からなる処理液を、希土類系永久磁石の表面に塗布した後、熱処理を行うことで亜鉛微粒子分散耐食性被膜とする方法が提案されている。この方法は、アルカリ珪酸塩を出発原料とした被膜の耐食作用と電位的に卑な亜鉛微粒子の犠牲防食作用を利用したものであり、希土類系永久磁石に高い耐食性を付与するこ

とができる方法として期待される。しかしながら、この方法においては、亜鉛微粒子分散耐食性被膜を形成するための処理液中に亜鉛微粒子を均一に分散させておくためには処理液をアルカリ性にしておかなければならないため、処理液を希土類系永久磁石の表面に塗布した際、磁石の表面において磁石を構成する金属の水酸化物が生成し、このような金属水酸化物からなる層で磁石の表面が覆われてしまうことに起因して、密着性に優れた亜鉛微粒子分散耐食性被膜が形成されにくいといった問題や、アルカリ珪酸塩を出発原料とした被膜は柔軟性に劣るためにクラックが生じやすいといった問題や、廃液処理が面倒であるといった問題などがある。

また、下記の特許文献2においては、珪素有機化合物と平均粒径が1 nm～100 nmの無機質微粒子を含有した処理液を、希土類系永久磁石の表面に塗布した後、熱処理を行うことで無機質微粒子分散耐食性被膜とする方法が提案されている。この方法は、珪素有機化合物を出発原料とした薄くて緻密な耐食性被膜を希土類系永久磁石の表面に形成するためのものであり、特定の平均粒径を有する無機質微粒子を被膜成分中に分散させることで、被膜生成過程における被膜内部応力を緩和してクラックなどの物理的欠陥が発生することを防止するものである。この方法も希土類系永久磁石に高い耐食性を付与することができる方法として期待される。しかしながら、ナノメートルオーダーの無機質微粒子は水に均一に分散させることが困難なことなどを考慮すれば、処理液の調製においては、低級アルコールなどの有機溶媒を主体としてそこにわずかな水を添加し、酸性条件下で珪素有機化合物を加水分解重合反応させてゾル液とするとともに無機質微粒子を分散させる必要があり、従って、調製された処理液は酸性であるため、処理液を希土類系永久磁石の表面に塗布した際、磁石の腐食を招くといった問題や、有機溶媒が揮発することで処理液組成が変動しやすく、また、環境に悪影響を与えるとといった問題や、廃液処理が面倒であるといった問題などがある。

【0003】

【特許文献1】

特開2000-182813号公報

【特許文献2】

特開 2001-143949 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する希土類系永久磁石の安定かつ簡易な製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の点に鑑みてなされた本発明の耐食性希土類系永久磁石の製造方法は、請求項1記載の通り、アルキルシリケートの加水分解重合反応物と平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を含有したpHが6～8で粘度が 100cP 以下の水系処理液を、希土類系永久磁石の表面に塗布した後、 250°C ～ 350°C にて熱処理を行うことで亜鉛微粒子分散耐食性被膜とすることを特徴とする。

また、請求項2記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、亜鉛微粒子が鱗片状のものであることを特徴とする。

また、請求項3記載の製造方法は、請求項1または2記載の製造方法において、水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の合計配合割合が40重量%～90重量%（アルキルシリケートは SiO_2 換算）であることを特徴とする。

また、請求項4記載の製造方法は、請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法において、水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の混合比率が1:1～1:19（重量比：アルキルシリケートは SiO_2 換算）であることを特徴とする。

また、請求項5記載の製造方法は、請求項1乃至4のいずれかに記載の製造方法において、水系処理液中に有機分散剤を添加することを特徴とする。

また、請求項6記載の製造方法は、請求項1乃至5のいずれかに記載の製造方法において、亜鉛微粒子分散耐食性被膜の膜厚が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

また、請求項7記載の製造方法は、請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法において、亜鉛微粒子分散耐食性被膜中に他の金属微粒子を更に分散させるこ

とを特徴とする。

また、本発明の希土類系永久磁石は、請求項 8 記載の通り、アルキルシリケートを出発原料とした被膜成分中に平均粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を分散させた耐食性被膜を表面に有することを特徴とする。

また、請求項 9 記載の希土類系永久磁石は、請求項 8 記載の希土類系永久磁石において、耐食性被膜の亜鉛微粒子含有量が 50 重量%～95 重量%であることを特徴とする。

また、請求項 10 記載の希土類系永久磁石は、請求項 8 または 9 記載の希土類系永久磁石において、磁石本体表面から内部に亜鉛が拡散していることを特徴とする。

また、請求項 11 記載の希土類系永久磁石は、請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の希土類系永久磁石において、請求項 1 記載の製造方法により製造されたことを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明において、亜鉛微粒子分散耐食性被膜は、アルキルシリケートの加水分解重合反応物と平均粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を含有した pH が 6～8 で粘度が 100 cP 以下の水系処理液を、希土類系永久磁石の表面に塗布した後、 $250^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ にて熱処理を行うことで形成される。このようにして形成された亜鉛微粒子分散耐食性被膜は、希土類系永久磁石に高い耐食性を付与するものであるとともに、磁石本体表面から内部に亜鉛が拡散していることで密着性に優れる。

【0007】

ここで、アルキルシリケートとしては、一般式： $\text{Si}_n\text{O}_{(n-1)}(\text{OR})_{(2n+2)}$ で示されるものが用いられる。式中、R はアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数 1～4 の低級アルキル基が例示されるが、中でも、安価であることに加えて毒性がなく取り扱い性に優れたエチル基（エチルシリケート）が好適である。また、n は 1 以上の整数であるが、緻密な被膜を形成するためには n は 10 以下の整数であることが望ましい。

【0008】

また、亜鉛微粒子は、平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ のものが用いられる。これは、平均粒径が $1\mu\text{m}$ よりも小さいと、水系処理液中で亜鉛微粒子が二次凝集を起こす恐れがある一方、平均粒径が $50\mu\text{m}$ よりも大きいと、水系処理液中で亜鉛微粒子が沈降する恐れがあり、いずれの場合においても保存安定性に優れた亜鉛微粒子が均一に分散した水系処理液を調製することが困難になる恐れがあるからである。なお、亜鉛微粒子の平均粒径は、 $2\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ が望ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ がより望ましい。亜鉛微粒子はいかなる形状のものであってもよいが、亜鉛微粒子分散耐食性被膜にピンホールが極力発生しないようにするためには、亜鉛微粒子は被膜成分中に高密度に積層充填されることが有利であり、また、磁石本体表面から内部に亜鉛を拡散させるためには磁石本体に対する亜鉛微粒子の接触面積は広いことが有利である。従って、かかる観点からは、亜鉛微粒子は鱗片状のものが望ましい。亜鉛微粒子が鱗片状のものである場合、亜鉛微粒子の平均粒径とは平均長径を意味するものとする。

【0009】

水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の合計配合割合は、40重量%～90重量%（アルキルシリケートは SiO_2 換算）とすることが望ましく、60重量%～80重量%とすることがより望ましい。合計配合割合が40重量%未満であると、十分な特性を発揮する膜厚を有する亜鉛微粒子分散耐食性被膜を得るためには製造工程回数を必要以上に増やさなければならなくなる恐れがある一方、90重量%を超えると、水系処理液の保存安定性に影響を及ぼす恐れがあるからである。

【0010】

水系処理液中における出発原料としてのアルキルシリケートと亜鉛微粒子の混合比率は、形成される亜鉛微粒子分散耐食性被膜の亜鉛微粒子含有量が50重量%～95重量%になるように、1:1～1:19（重量比：アルキルシリケートは SiO_2 換算）とすることが望ましく、1:3～1:10とすることがより望ましい。形成される亜鉛微粒子分散耐食性被膜の亜鉛微粒子含有量が50重量%より少ないと、被膜成分中に亜鉛微粒子を分散させることの効果が十分に発揮さ

れない恐れがある一方、95重量%より多いと、アルキルシリケートを出発原料とする耐食性被膜としての本来的な特性が十分に発揮されない恐れがあるからである。

【0011】

水系処理液は、例えば、酸性条件下（pH 3～4程度）または塩基性条件下（pH 10～12程度）でアルキルシリケートを加水分解重合反応させた水溶液に平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を添加した後、pHを6～8に調整するとともに必要に応じて粘度を100cP以下に調整することで調製される。

【0012】

水系処理液の段階でアルキルシリケートを加水分解重合反応させておくのは、形成される被膜を緻密なものにするためである。アルキルシリケートの加水分解重合反応は、用いるアルキルシリケートの全てを加水分解重合反応させる必要は必ずしもなく、その一部を加水分解重合反応させるような態様であってもよい。加水分解重合反応の程度は、酸や塩基の添加量や加水分解重合反応を起こすに際して使用する媒体としての水の量にて調整することができる。

【0013】

水系処理液のpHを6～8と規定するのは、pHが6より小さいと、上記の特許文献2に記載したように希土類系永久磁石の腐食を招く恐れがある一方、pHが8より大きいと、上記の特許文献1に記載したように密着性に優れた亜鉛微粒子分散耐食性被膜が形成されない恐れがあるからである。酸性条件下でアルキルシリケートを加水分解重合反応させた場合、pHの調整は、例えば、水酸化ナトリウムなどを用いて行えばよい。また、塩基性条件下でアルキルシリケートを加水分解重合反応させた場合、pHの調整は、例えば、塩酸などを用いて行えばよい。

【0014】

水系処理液の粘度を100cP以下と規定するのは、水系処理液の粘度が100cPを超えると、膜厚が均一な亜鉛微粒子分散耐食性被膜を形成することが困難になる恐れがあるからである。アルキルシリケートの加水分解重合反応の程度が高いと、水系処理液の粘度が100cPを超える場合がある。いったん粘度が

100 cPを超えた場合であっても加温水を添加するなどすれば粘度の低下を図ることも可能ではあるが、処理液としての均質性を確保するためには、水系処理液の粘度が100 cPを超えそうな場合には、適宜、水を添加するなどしてその粘度が100 cPを越えないようにすることが望ましい。なお、水系処理液の粘度は50 cP以下が望ましく、25 cP以下がより望ましい。また、十分な特性を発揮する膜厚を有する亜鉛微粒子分散耐食性被膜を必要以上の製造工程回数を繰り返すことなく形成するためには、水系処理液の粘度は5 cP以上であることが望ましい。

【0015】

アルキルシリケートを加水分解重合反応させた水溶液に亜鉛微粒子を添加するに際しては、有機分散剤を用いて、水系処理液中で亜鉛微粒子が均一に分散するようにすることが望ましい。水系処理液中への有機分散剤の添加は、例えば、有機分散剤を添加した水に亜鉛微粒子を投入することで亜鉛微粒子が均一に分散した亜鉛微粒子分散水系媒体を調製し、この亜鉛微粒子分散水系媒体とアルキルシリケートを加水分解重合反応させた水溶液を混合することで行えばよい。なお、有機分散媒としては、アニオン性分散媒（脂肪族系多価カルボン酸、ポリエーテルポリエステルカルボン酸塩、高分子ポリエステル酸ポリアミン塩、高分子量ポリカルボン酸長鎖アミン塩など）、非イオン性分散媒（ポリオキシエチレンアルキルエーテルやソルビタンエステルなどのカルボン酸塩やスルホン酸塩やアンモニウム塩など）、高分子分散媒（水溶性エポキシのカルボン酸塩やスルホン酸塩やアンモニウム塩など、スチレン-アクリル酸共重合物、ニカワなど）などが亜鉛微粒子との親和性やコストの点から好適に使用される。

【0016】

また、水系処理液の表面張力を適度なものにして所望する膜厚の亜鉛微粒子分散耐食性被膜が形成されやすくするために、水系処理液中にセルロース系増粘剤などを添加してもよい。

【0017】

希土類系永久磁石の表面に以上のようにして調製された水系処理液を塗布するに際しては、ディップコーティング法、スプレー法、スピンコーティング法など

を採用することができる。なお、希土類系永久磁石の表面に形成される亜鉛微粒子分散耐食性被膜との密着性の向上を図るため、水系処理液を塗布する前に磁石に対してサンドブラスト処理や酸洗処理を施してもよい。

【0018】

希土類系永久磁石の表面に水系処理液を塗布した後の熱処理は、 $250^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ にて行う。このような温度条件にて熱処理を行うと、水系処理液中に含まれる亜鉛微粒子の一部が、被膜生成過程において、磁石本体表面から内部に適度に拡散することで、密着性に優れた亜鉛微粒子分散耐食性被膜が形成される。熱処理の温度が 250°C よりも低いと、このような亜鉛の拡散が十分に起こらないばかりか、水が十分に蒸発せずに希土類系永久磁石の表面に残存することで、その後において磁石の腐食を招く恐れがある一方、 350°C よりも高いと、亜鉛の拡散が必要以上に起こることで磁石特性に悪影響を及ぼす恐れがある。熱処理の時間は、例えば、10分～120分が望ましい。なお、水系処理液を表面に塗布した希土類系永久磁石をいったん $90^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ で仮乾燥してから熱処理を行うことで、より均質な亜鉛微粒子分散耐食性被膜を形成することができる。

【0019】

亜鉛微粒子分散耐食性被膜は、その膜厚が $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ となるように形成することが望ましく、 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ となるように形成することがより望ましい。膜厚が $1\mu\text{m}$ 未満であると、亜鉛微粒子分散耐食性被膜としての特性が十分に発揮されない恐れがある一方、膜厚が $50\mu\text{m}$ を超えると、希土類系永久磁石の有効体積が十分に確保することができなくなる恐れがあるからである。

【0020】

なお、亜鉛微粒子分散耐食性被膜中に他の金属微粒子、例えば、アルミニウム、錫、マンガン、マグネシウム、チタン、ニッケルなどの亜鉛と同様に電位的に卑な金属の微粒子を更に分散させてもよい。例えば、亜鉛微粒子とともにアルミニウム微粒子を分散させることで、亜鉛微粒子の腐食による白錆（塩基性炭酸亜鉛）の生成を効果的に防止することができる。亜鉛微粒子とともに他の金属微粒子を分散させる場合、形成される耐食性被膜の亜鉛微粒子と他の金属微粒子の合計含有量は、95重量%以下であることが望ましい。

【0021】

希土類系永久磁石としては、Nd-Fe-B系永久磁石に代表されるR-Fe-B系永久磁石やSm-Fe-N系永久磁石に代表されるR-Fe-N系永久磁石などの公知の希土類系永久磁石が挙げられる。中でも、R-Fe-B系永久磁石は、特に磁気特性が高く、量産性や経済性に優れている点において望ましいものである。希土類系永久磁石は、焼結磁石であってもよいしボンド磁石であってもよい。

希土類系永久磁石における希土類元素(R)は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが望ましい。

また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタルやジジムなど)を入手上の便宜などの理由によって使用することもできる。

さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種を添加することで、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化を図ることが可能となる。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなしに温度特性を改善することができる。

【0022】

【実施例】

以下、本発明を実施例と比較例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定して解釈されるものではない。

【0023】

実施例1:

出発原料として、電解鉄、フェロボロン、RとしてのNdを所要の磁石組成に配合し、溶解鑄造後、機械的粉碎法にて粗粉碎してから微粉碎することで粒度が $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の微粉末を得、これを10kOeの磁界中で成形してからアルゴン雰囲気中で $1100^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間の焼結を行った後、得られた焼結体に対して $600^{\circ}\text{C}\times 2$ 時間の時効処理を行い、15Nd-7B-78Feの組成を有する

磁石体から切り出した36mm×32mm×3mm寸法の焼結磁石試験片を用いて以下の実験を行った。

【0024】

A. エチルシリケート40（エチルシリケートをSiO₂換算で40重量%含有する無色透明液体）に水を添加し、1N塩酸でpHを3に調整することでエチルシリケートを加水分解重合反応させ、出発原料としてのエチルシリケートを20重量%（SiO₂換算）含有する水溶液を調製した。この水溶液と、有機分散剤（商品名ソルスパスS20000：アビシア社製）と平均長径が20μmの鱗片状亜鉛微粒子（概寸法20μm×20μm×1μm）を水に添加して調製した亜鉛微粒子分散水系媒体を混合し、よく攪拌して1N水酸化ナトリウムでpHを7に調整し、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子の合計配合割合が70重量%（エチルシリケートはSiO₂換算）で、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子と有機分散剤の混合比率が、9.9：90：0.1（重量比：エチルシリケートはSiO₂換算）である粘度が15cPの水系処理液を得た。

B. エタノールにて超音波洗浄（脱脂処理）してから15分間自然乾燥させた試験片を上記の水系処理液に浸漬した。水系処理液から取り出した試験片を遠心乾燥機に収容し、300rpmにて30秒間振り切りすることで試験片の表面に付着している余分な水系処理液を除去した後、100℃×5分間大気中にて仮乾燥した。こうして表面に塗布した水系処理液を仮乾燥させた試験片を再度水系処理液に浸漬した。水系処理液から取り出した試験片の表面に付着している余分な水系処理液を上記と同様にして除去した後、320℃×10分間大気中にて熱処理を行うことで試験片の表面に亜鉛微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛微粒子分散耐食性被膜の膜厚は約10μmであった（断面観察より）。

C. こうして製造された亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片10個に対して35℃の5%塩水を500時間噴霧するという耐食性試験を行ったが、試験後において外観変化（発錆）を来したものはなかった。

【0025】

実施例2：

実施例 1 と同様にして調製した出発原料としてのエチルシリケートを 20 重量 % (S i O₂換算) 含有する pH が 3 の水溶液と、有機分散剤 (商品名ソルスパース S 2 0 0 0 0 : アビシア社製) と平均長径が 20 μ m の鱗片状亜鉛微粒子 (概寸法 20 μ m \times 20 μ m \times 1 μ m) と平均粒径が 3 μ m の粒状アルミニウム微粒子を水に添加して調製した亜鉛・アルミニウム微粒子分散水系媒体を混合し、よく攪拌して 1 N 水酸化ナトリウムで pH を 7 に調整し、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子とアルミニウム微粒子の合計配合割合が 70 重量 % (エチルシリケートは S i O₂換算) で、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子とアルミニウム微粒子と有機分散剤の混合比率が、9.9 : 60 : 30 : 0.1 (重量比 : エチルシリケートは S i O₂換算) である粘度が 13 cP の水系処理液を得た。この水系処理液を用いて実施例 1 と同様の試験片の表面に実施例 1 と同様にして亜鉛・アルミニウム微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛・アルミニウム微粒子分散耐食性被膜の膜厚は約 10 μ m であった (断面観察より)。こうして製造された亜鉛・アルミニウム微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片 10 個に対して実施例 1 と同様の耐食性試験を行ったが、試験後において外観変化 (発錆) を来したものはなかった。

【0026】

実施例 3 :

実施例 1 と同様にして調製した出発原料としてのエチルシリケートを 20 重量 % (S i O₂換算) 含有する pH が 3 の水溶液と、有機分散剤 (商品名ソルスパース S 2 0 0 0 0 : アビシア社製) と平均長径が 20 μ m の鱗片状亜鉛微粒子 (概寸法 20 μ m \times 20 μ m \times 1 μ m) と平均粒径が 3 μ m の粒状アルミニウム微粒子と平均粒径が 3 μ m の粒状錫微粒子を水に添加して調製した亜鉛・アルミニウム・錫微粒子分散水系媒体を混合し、よく攪拌して 1 N 水酸化ナトリウムで pH を 7 に調整し、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子とアルミニウム微粒子と錫微粒子の合計配合割合が 70 重量 % (エチルシリケートは S i O₂換算) で、出発原料としてのエチルシリケートと亜鉛微粒子とアルミニウム微粒子と錫微粒子と有機分散剤の混合比率が、9.9 : 55 : 25 : 10 : 0.1 (重量比 : エチルシリケートは S i O₂換算) である粘度が 18 cP の水系処理液

を得た。この水系処理液を用いて実施例1と同様の試験片の表面に実施例1と同様にして亜鉛・アルミニウム・錫微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛・アルミニウム・錫微粒子分散耐食性被膜の膜厚は約 $10\mu\text{m}$ であった（断面観察より）。こうして製造された亜鉛・アルミニウム・錫微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片10個に対して実施例1と同様の耐食性試験を行ったが、試験後において外観変化（発錆）を来したものはなかった。

【0027】

比較例1：

A. $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ が4.0でpHが12のアルカリ珪酸ナトリウム水溶液を調製した。この水溶液と、有機分散剤（商品名ソルスパースS20000：アビシア社製）と平均長径が $20\mu\text{m}$ の鱗片状亜鉛微粒子（概寸法 $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ ）を水に添加して調製した亜鉛微粒子分散水系媒体を混合し、よく攪拌して、出発原料としてのアルカリ珪酸ナトリウムと亜鉛微粒子の合計配合割合が70重量%（アルカリ珪酸ナトリウムは SiO_2 換算）で、出発原料としてのアルカリ珪酸ナトリウムと亜鉛微粒子と有機分散剤の混合比率が、9.9：90：0.1（重量比：アルカリ珪酸ナトリウムは SiO_2 換算）である処理液を得た。

B. エタノールにて超音波洗浄（脱脂処理）してから15分間自然乾燥させた実施例1と同様の試験片を上記の処理液に浸漬した。処理液から取り出した試験片を遠心乾燥機に収容し、300rpmにて30秒間振り切りすることで試験片の表面に付着している余分な処理液を除去した後、 $100^\circ\text{C}\times 5$ 分間大気中にて仮乾燥した。こうして表面に塗布した処理液を仮乾燥させた試験片を再度処理液に浸漬した。処理液から取り出した試験片の表面に付着している余分な処理液を上記と同様にして除去した後、 $150^\circ\text{C}\times 30$ 分間大気中にて熱処理を行うことで試験片の表面に亜鉛微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛微粒子分散耐食性被膜の膜厚は約 $10\mu\text{m}$ であった（断面観察より）。

C. こうして製造された亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片10個に対して 35°C の5%塩水を500時間噴霧するという耐食性試験を行ったところ、200時間経過時点において外観変化（発錆）を来したものが7個存在し

た。

【0028】

実施例 4 :

急冷合金法で作製した、Nd : 12 原子%、Fe : 77 原子%、B : 6 原子%、Co : 5 原子%の組成からなる平均長径 $150\ \mu\text{m}$ の合金粉末にエポキシ樹脂を 2 wt % 加えて混練し、 $686\ \text{N}/\text{mm}^2$ の圧力で圧縮成形した後、 150°C で 1 時間キュアすることによって作製した、外径 $30\ \text{mm}$ × 内径 $28\ \text{mm}$ × 長さ $4\ \text{mm}$ のリング状ボンド磁石試験片を用いて実施例 1 と同様の実験を行い、試験片の表面に亜鉛微粒子分散耐食性被膜を形成した。形成された亜鉛微粒子分散耐食性被膜の膜厚は約 $10\ \mu\text{m}$ であった（断面観察より）。また、EPMA（電子線マイクロアナライザー：島津製作所社製 EPMA810）を用いて亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片の表面付近の断面観察を行った。その 2 次電子像を図 1 に亜鉛 X 線像を図 2 に鉄 X 線像を図 3 に示す。図 1 ~ 図 3 より、試験片本体表面から内部に亜鉛が拡散していることが判明した。こうして製造された亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する試験片 10 個に対して 35°C の 5 % 塩水を 500 時間噴霧するという耐食性試験を行ったが、試験後において外観変化（発錆）を来したものはなかった。

【0029】

【発明の効果】

本発明によれば、亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する希土類系永久磁石の安定かつ簡易な製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

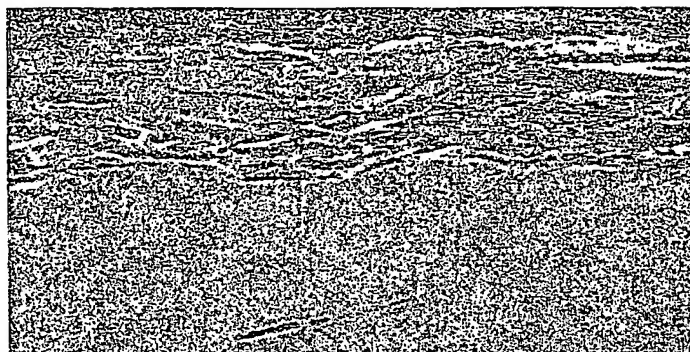
【図 1】 実施例 4 における EPMA 2 次電子像。

【図 2】 同、亜鉛 X 線像。

【図 3】 同、鉄 X 線像。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 亜鉛微粒子分散耐食性被膜を表面に有する希土類系永久磁石の安定かつ簡易な製造方法を提供すること。

【解決手段】 アルキルシリケートの加水分解重合反応物と平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の亜鉛微粒子を含有したpHが6～8で粘度が 100cP 以下の水系処理液を、希土類系永久磁石の表面に塗布した後、 250°C ～ 350°C にて熱処理を行うことで亜鉛微粒子分散耐食性被膜とすることを特徴とする。

【選択図】 図2

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-348841 |
| 受付番号 | 50201816368 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 土井 恵子 4264 |
| 作成日 | 平成14年12月 5日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-----------|---------------------------|
| 【提出日】 | 平成14年11月29日 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000183417 |
| 【住所又は居所】 | 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号 |
| 【氏名又は名称】 | 住友特殊金属株式会社 |
| 【代理人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 100087745 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階 |
| 【氏名又は名称】 | 清水 善▲廣▼ |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100098545 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階 |
| 【氏名又は名称】 | 阿部 伸一 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100106611 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階 |
| 【氏名又は名称】 | 辻田 幸史 |

次頁無

特願 2002-348841

出願人履歴情報

識別番号

[000183417]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名

住友特殊金属株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.